

Betonabtrag durch chemisch angreifende saure Wässer

Von Horst Grube und Wolfram Rechenberg, Düsseldorf

Übersicht

Bei der Planung und Ausführung von Bauwerken müssen chemische Angriffe auf den Beton berücksichtigt werden. Der Angriffsgrad eines Wassers wird nach DIN 4030 aufgrund der Art und der Konzentration der angreifenden Stoffe im Wasser beurteilt. Der Regelfall in der Norm gilt für stehendes und schwach fließendes Wasser, das in großen Mengen vorhanden ist. Eine quantitative Voraussage über die Veränderung der Betonoberfläche im Laufe der Zeit (Abtrag durch Korrosion) ist nach DIN 4030 nicht möglich. Anhand des Schrifttums und eigener Versuche wird gezeigt, daß bei lösenden Angriffen der Abtransport der Reaktionsprodukte für die Abtragsrate von erheblicher Bedeutung ist. Eine Schutzschicht aus SiO_2 -Gel erweist sich dabei als entscheidend für den Widerstand des Betons gegenüber verdünnten Säuren im pH-Bereich von rd. 4 bis 7.

1. Einleitung

Von einem Betonbauwerk wird gefordert, daß es die ihm zugeordnete Aufgabe während der geplanten Nutzungsdauer erfüllt. Bauwerke und Bauteile aus Beton müssen daher auch chemisch angreifenden Stoffen widerstehen können, die dauernd auf sie einwirken [1, 2]. Die Beurteilung nach DIN 4030 [3] dient im Zusammenhang mit DIN 1045 [4] der Erhaltung der Tragfähigkeit der Bauwerke und ihrer Gebrauchsfähigkeit.

In DIN 4030 sind Grenzwerte zur Beurteilung des Angriffsgrades betonangreifender Wässer („schwach“, „stark“, „sehr stark“ angreifend) in Abhängigkeit von den Wasserinhaltsstoffen und von ihrer Konzentration angegeben (siehe Tafel 1). DIN 1045 enthält dazu Angaben über die erforderlichen Maßnahmen, z.B. Begrenzung des Wasserzementwerts auf $w/z \leq 0,60$ oder $w/z \leq 0,50$, Begrenzung der Wassereindringtiefe auf ≤ 5 cm oder ≤ 3 cm, Vergrößerung der Betondeckung der Bewehrung oder sogar äußeren Schutz des Bauteils.

Die Grenzwerte in Tafel 1 gelten für große Mengen stehenden oder schwach fließenden Wassers vorwiegend natürlicher Zusammensetzung, wobei angenommen wird, daß das Wasser unmittelbar angreift und daß sich sein Angriffsvermögen durch die Reaktion mit dem Beton nicht vermindert [3, 5]. Bei höherer Temperatur ist nach DIN 4030 mit einem verstärkten Angriff zu rechnen, ebenso bei me-

Tafel 1 Grenzwerte zur Beurteilung des Angriffsgrades von Wässern vorwiegend natürlicher Zusammensetzung auf Beton gemäß DIN 4030 [3]

		schwach angreifend	Angriffsgrade stark angreifend	sehr stark angreifend
1	pH-Wert	6,5 bis 5,5	5,5 bis 4,5	kleiner 4,5
2	kalklösende Kohlensäure (CO ₂) in mg/l	15 bis 30	30 bis 60	größer 60
3	Ammonium (NH ₄ ⁺) in mg/l	15 bis 30	30 bis 60	größer 60
4	Magnesium (Mg ²⁺) in mg/l	100 bis 300	300 bis 1500	größer 1500
5	Sulfat (SO ₄ ²⁻) in mg/l	200 bis 600	600 bis 3000	größer 3000

chanischem Abrieb durch schnellströmendes Wasser. Eine geringere Durchlässigkeit des umgebenden Bodens verringert nach DIN 4030 den Angriffsgrad. Für die verstärkenden oder abschwächenden Einflüsse enthält DIN 4030 nur allgemeine und keine quantitativen Angaben. Daher werden diese Einflüsse in der Praxis meist vernachlässigt. Wenn sich die Regelungen trotzdem in dem Sinne bewährt haben, daß schwerwiegende Schäden kaum auftraten, dann ist das nur darauf zurückzuführen, daß die in DIN 4030 und DIN 1045 enthaltenen Regelungen für die Mehrzahl der in der Praxis vorkommenden Fälle weit auf der „sicheren Seite“ liegen.

Dem planenden Ingenieur, der neben den Baukosten auch die Nutzungsdauer und die Instandhaltungskosten in seine Überlegung einbeziehen muß, geben die bisherigen Regeln keine ausreichende Handhabe, die zu erwartende Korrosion im Randbereich des Bauteils zuverlässig abzuschätzen.

Als Korrosion werden diejenigen von der Baustoffoberfläche ausgehenden Schädigungen von Bauteilen bezeichnet, die durch chemische Reaktion des Baustoffs mit Bestandteilen der Umgebung bewirkt werden (lateinisch: *corrodere* = zernagen). Die hier betrachteten Korrosionsvorgänge von Zementstein, Mörtel und Beton beruhen auf der Reaktion der festen Bestandteile des Baustoffs mit verdünnten Säuren. Ob eine solche Grenzflächenreaktion zwischen dem Werkstoff und den umgebenden Bestandteilen überhaupt stattfindet und in welcher Richtung sie abläuft, wird von Gesetzen der Thermodynamik bestimmt. Als treibende Kraft für den Ablauf dieser Reaktionen kann man das höhere Energieniveau bezeichnen, das die geordnete Struktur der Hydratationsprodukte (z. B. Calciumsilikathydrat, Calciumhydroxid, Calciumaluminathydrat) aufweist, gegenüber dem ungeordneten Zustand mit niedrigerem Energieniveau in einer Lösung. Die Geschwindigkeit des Korrosionsablaufs hängt

von der Konzentrationsdifferenz der beteiligten Stoffe in der Grenzfläche und ganz entscheidend von den Transportmöglichkeiten der Reaktionsprodukte (z. B. Ca^{2+} -Ionen) ab. Tafel 1 zieht für die Beurteilung lediglich etwaige Konzentrationsdifferenzen heran. Besonders korrosionshemmend wirken sich jedoch „Deckschichten“ oder „Schutzschichten“ aus unlöslichen Korrosionsprodukten aus, vor allem dann, wenn sie einen geringeren Diffusionskoeffizienten aufweisen als die freie Lösung. Aus dem Bereich der Metalle ist z. B. als Schutz gegen eine weitergehende Korrosion die künstlich erzeugte oxidische Deckschicht des Aluminiums (Eloxal) bekannt. Bei Zementstein und Beton wird die Korrosion durch verdünnte Säuren maßgeblich dadurch bestimmt, ob eine sich normalerweise bildende Schutzschicht aus Silikaten verbleibt oder in gewissen Zeitabständen entfernt wird. Untersuchungen haben gezeigt [6, 7, 8], daß eine solche Schutzschicht die Korrosion durch verminderte Diffusion stark hemmt. Demnach spielen die Transportmechanismen bei lösendem Angriff auf Beton eine mindestens ebenso wichtige Rolle wie die Art und die Konzentration der angreifenden Stoffe. Die Schutzschicht erzwingt, solange sie nicht beschädigt wird, auch in fließender Lösung einen quasi stationären Diffusionsvorgang, der sehr viel langsamer abläuft als der Abtransport voll löslicher Reaktionsprodukte durch Konvektion. Starke laminare oder turbulente Strömung kann die Schutzschicht beschädigen lange bevor Kavitationsphänomene auftreten [9]. In diesem Fall können auch schwach angreifende Lösungen einen schnellen Abtrag des Betons verursachen.

Bei diesem Sachverhalt stellt sich der Begriff des Angriffsgrades als Reaktionsgeschwindigkeit dar, deren Größe gleichermaßen von der Art, der Konzentration sowie der Verfügbarkeit der angreifenden Stoffe am Reaktionsort bestimmt wird. Besonders anschaulich und nützlich wäre ein Angriffsgrad, der durch eine „Abtragsrate“ (z. B. in mm/Jahr) definiert werden könnte, um das Verhalten der Randzone eines Bauwerks für den Planungszeitraum, z. B. 10, 30, 50, 100 Jahre, abschätzen zu können. Die Beurteilungskriterien könnten sich sowohl auf ästhetische Fragen (geändertes Erscheinungsbild), auf gebrauchstechnische Fragen (geänderte Oberflächenrauigkeit von Behältern oder Gerinnen) oder auf Fragen der Tragfähigkeit (Querschnittsverlust) beziehen. So wurde diese Arbeit u. a. ausgelöst durch die Frage, ob ein Großbohrpfahl, dessen Haupttragwirkung auf seiner Mantelreibung mit dem umgebenden Boden beruht, im Grundwasser mit kalkangreifender Kohlensäure im Laufe von rd. 120 Jahren so angegriffen werden kann, daß die Lastabtragung in der vorgesehenen Weise verlorengeht.

Bild 1 vermittelt eine Vorstellung von den Veränderungen der Oberfläche eines Betons mit 32 mm Größtkorn bei mittleren Abtragstiefen von 0 mm (Besenstrich) bis 8 mm. Bei mittleren Abtragstiefen von 1 bis 2 mm weisen Betrachter diesem Erscheinungsbild am Bauteil gefühlsmäßig eine größere Abtragtiefe zu. Ab einer mittleren Abtragtiefe von rd. 8 mm, die mit einer größten Abtragtiefe von rd. 20 mm verbunden ist, wird sich das Erscheinungsbild eines Betons mit 32 mm Größtkorn nicht mehr wesentlich ändern. Bei einem dicken Fundament oder Pfeiler mit ausreichender Betondeckung der Bewehrung könnte bei zurückbleibendem Zuschlag z. B. ein Abtrag von 5, 10 oder 20 mm im Laufe von Jahrzehnten auftreten, ohne

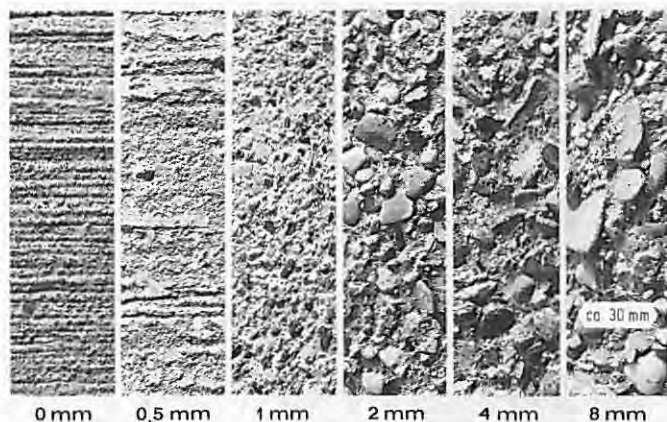


Bild 1 Oberflächen eines Betons mit 32 mm Größtkorn bei mittleren Abtragsdicken von 0—8 mm.

daß die Nutzung der Bauteile in irgendeiner Weise eingeschränkt wäre. Bei einem Behälter oder Gerinne würden z.B. bei einem Abtrag von nur 0,5 mm/Jahr rd. 1 kg Sand und Kies je m² anfallen. Außerdem nähme die Oberflächenrauigkeit erheblich zu. Ob das hingegenommen werden kann oder nicht, muß im Planungsstadium entschieden werden.

Das Ziel der Arbeit ist es deshalb, die zu erwartende Abtragtiefe zuverlässig abschätzen und baupraktisch bewerten zu können. Die Frage der Schutzschichtbildung und ihres mechanischen Widerstands wird besonders herausgearbeitet. Dazu werden nachstehend nach einer Literaturübersicht die chemischen und physikalischen Grundlagen lösender Angriffe am Beispiel kalkangreifender Kohlensäure erläutert, Versuchsergebnisse ausgewertet und einige Beispiele für die Baupraxis behandelt.

2. Literaturübersicht

Den Stand der Erkenntnisse im Jahre 1962 faßte Gille in [10] zusammen: Saures Wasser löst den Kalk aus Zementmörtel und Beton und verursacht so eine von außen nach innen fortschreitende Auflösung des Gefüges. Die Geschwindigkeit der Auflösung nimmt mit der Stärke der Säure, ihrer Menge und Erneuerung, der Temperatur, dem Flüssigkeitsdruck und einer ggf. gleichzeitig einwirkenden mechanischen Beanspruchung zu. Systematische Unterschiede der Zementart wurden nicht festgestellt [11]. Ein günstiger Einfluß löslicher Zuschläge in Form geringerer Abtragsraten ist nur zu erwarten, wenn in Laboratoriumsversuchen mit zu geringen Mengen angreifender Lösung gearbeitet wird [12, 13, 14], deren Aggressivität durch die Reaktionsprodukte gemindert wird. In der Praxis — vor allem bei fließendem Wasser — sind nicht lösliche Gesteine als Zuschlagstoff vorteilhaft. Eine geringe Durchlässigkeit des Mörtels oder Betons — basierend auf günstiger Kornzusammensetzung,

niedrigem Wasserzementwert, vollständiger Verdichtung und sorgfältiger Nachbehandlung — wird als besonders wichtig herausgestellt. Bei schwachem Schwefelsäureangriff und hohem Sulfatgehalt kann die Schädigung durch Sulfattreiben der Schädigung durch Säureangriff vorausseilen [13, 14]. Zu diesem Zeitpunkt [10] wurde die große Bedeutung der Schutzschicht überwiegend aus Kiesel säuregel, die auf der Oberfläche angegriffener Prüfkörper verbleibt, noch nicht erkannt. Die Gelschicht wurde z.B. während des Versuchs überhaupt nicht entfernt [11] oder wie in [14] abgebürstet bei gleichzeitiger Erhöhung der Konzentration der Säure.

Umfangreiche Quellenangaben enthält auch die Arbeit von Meier-Grolmann [15]. Er stellte fest, daß auf eine verhältnismäßig rasch ablaufende Primärreaktion des angreifenden Mediums mit dem freien Kalk und den Calciumaluminathydraten ein mit der Zeit deutlich langsamer werdender Angriff folgt. Dieses Verhalten wird auf „die äußerst feinporeige silikatische Gelmasse“ zurückgeführt. Er folger te, daß der Verlauf chemischer Angriffe auf Mörtel und Beton auch quantitativ angebar sein müsse.

Mit größerer Systematik bezüglich der Versuchsbedingungen wurden neuere Versuche durchgeführt, in denen die Abtragsraten in kalklösender Kohlensäure mit einer Konzentration von rd. 100 mg/l in Abhängigkeit von Zementart, Wasserzementwert, Leimgehalt und Löslichkeit des Zuschlags [16, 17, 18, 19, 20] untersucht wurden. Die Beanspruchungsdauer betrug bis zu 20 Jahre [20]. Weiterhin wird über Maßstäbe berichtet, mit denen die Dicke der abgetragenen und die Dicke der geschädigten, teilweise ausgelaugten Schicht beurteilt werden kann [19, 21, 22]. Die Versuche ergaben, daß die Dicke der abgetragenen Schicht unter sonst gleichen Bedingungen bei Betonen mit Hochofenzement erheblich geringer war — nur rd. 50% — als bei Betonen mit Portlandzement. Der Einfluß des Wasserzementwertes war gering. So führte eine Steigerung des Wasserzementwertes von $w/z = 0,50$ auf $w/z = 0,70$ nur zu einer Abtragssteigerung um rd. 10%. Die Verwendung von löslichem Zuschlag führte zu einer Verdoppelung des Abtrags. Auch ein erhöhter Zementsteingehalt steigerte die Abtragsrate.

In [23] werden theoretisch die verschiedenen Phasen des Angriffs — Eindringen, Lösen und Abtransport — in mathematischen Ansätzen erfaßt. Wie die dazugehörigen Materialkennwerte gewonnen werden könnten, wird jedoch nicht angegeben. In [19] werden die Versuchsergebnisse als Diffusionsvorgang ausgewertet, wobei zur Ermittlung des Abtrags d_a in Abhängigkeit von der Zeit die Gesetzmäßigkeit $d_a = a \sqrt{t}$ benutzt wird. Dabei ergaben sich jedoch Schwierigkeiten, verschiedene Versuchszeiträume mit einer Funktion zu erfassen.

Einige Versuchsergebnisse deuten auf einen linear mit der Zeit zunehmenden Substanzverlust hin. Zusammenhänge zwischen den Versuchsbedingungen und der Bildung des Kiesel säuregels an der Oberfläche der Prüfkörper werden in den genannten Versuchen [16, 17, 18, 19, 20] nicht berücksichtigt. Man muß vielmehr davon ausgehen, daß diese sehr empfindliche Schicht bei den Meßterminen durch Abtupfen, Entfernen der losen Bestandteile usw. teilweise abgetragen wurde.

Weitere Veröffentlichungen zeigen, daß in doppelt logarithmischem Maßstab die gelöste Masse CaO und die Zeit t in einem linearen Zu-

sammenhang stehen [24, 25, 26]. Darin ist bei einer Steigung von 0,5 der obengenannte \sqrt{t} -Zusammenhang enthalten. Koelliker [6, 8] vermied in seinen Versuchen sorgfältig eine Beschädigung der Reaktionsschicht. Er verwendete angeschliffene Mörtelprismen, so daß von Anfang an eine Oberfläche „mittlerer“ Zusammensetzung einer Säurebeanspruchung ausgesetzt war. Ebenso wurde in [6] die Aggressivität der Lösung ($\text{pH} \approx 4,4$) konstant gehalten durch ständige Deionisierung des Wassers und Einleitung von Kohlensäuregas. Die Durchsatzgeschwindigkeit der Lösung betrug rd. 40 mm/min.

Die Geschwindigkeit am Probekörper war jedoch durch die Konvektion des Kohlensäuregases erheblich höher. Die Prismen wurden während des Versuches nicht berührt. Die Lösungsgeschwindigkeit des Calciumoxids L_{CaO} (Abtragsrate) ließ sich mit hohem Bestimmtheitsmaß in der Form

$$L_{\text{CaO}} = B \cdot t_{(\text{min})}^M \left(\frac{\text{mg}}{\text{d} \cdot \text{cm}^2} \right) \quad (1)$$

angeben, wobei M bei unlöslichem Zuschlag ungefähr zwischen $-0,4$ und $-0,6$ lag und die Zeit t in Minuten eingesetzt wurde. Anhand mikroskopischer und chemischer Untersuchungen wird nachgewiesen, daß die Angriffsfront durch eine Schicht aus Calciumcarbonat (CaCO_3) und der bereits völlig zerstörte Bereich durch eine Schicht aus wäßrigem Kieselsäuregel sehr geringer Festigkeit besteht (siehe auch [11]). Koelliker äußert die Vermutung, daß diese Schichten für den Widerstand des Zementsteins gegen Auflösung (Hydrolyse) in Wasser allgemein verantwortlich sind. Diese Frage wird in der vorliegenden Arbeit weiter untersucht.

3. Grundlagen des Reaktionsablaufs

3.1 Allgemeines

Bei anorganisch-chemischen Reaktionen kann unterstellt werden, daß sie augenblicklich und vollständig ablaufen, wenn die reaktionsfähigen Ionen oder Moleküle miteinander in Berührung kommen. So reagieren z. B. Natronlauge und Salzsäure bereits beim Zusammengießen der Lösungen unter Bildung von Kochsalz. Liegt einer der Reaktionspartner als Feststoff und der andere als Flüssigkeit vor, so zeigt die Erfahrung, daß die Reaktionen insgesamt langsamer ablaufen. Dafür sind die nachfolgenden Gründe maßgebend.

- Die Lösung kann nur auf der Oberfläche eines dichten Feststoffs angreifen. Die dort befindlichen Moleküle müssen aus dem Verband (z. B. Kristallstruktur) einzeln herausgelöst werden. Man bezeichnet diesen Vorgang auch als Überwindung des Grenzflächenwiderstands. Dieser Vorgang benötigt eine gewisse Zeit, die sich als flächenspezifische (absolute) Lösungsgeschwindigkeit $\text{spez}L$ ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$) angeben läßt (siehe Bild 2a). Sie hängt von der Art des Feststoffs, von der Art und Konzentration des Lösemittels sowie von der Temperatur ab. Diese Größe wird durch die heute übliche Beurteilung nach DIN 4030 angesprochen (siehe Tafel 1). Die Bilder 2b und 2c zeigen schematisch die beiden verschiedenen Transportarten für die gelösten Bestandteile, die in Sättigungskonzentration auf der Festkörperoberfläche vorliegen. Bild 2b beschreibt die stationäre Diffusion und Konvektion in fließender Lö-

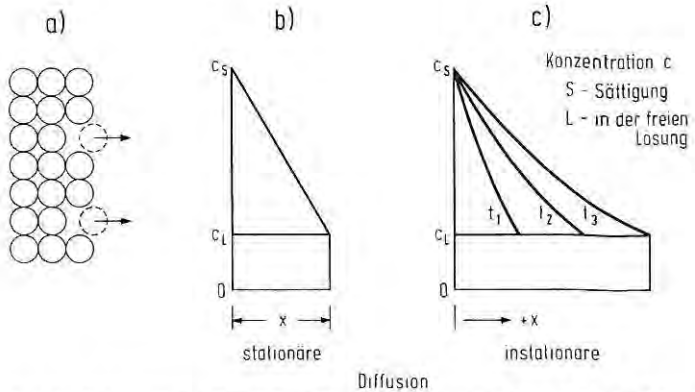


Bild 2 Schematische Darstellung für die Auflösung von Feststoffen und den Abtransport gelöster Bestandteile.

sung, wobei x der Dicke der Haftschrift mit einigen nm (mehrere Wassermoleküldurchmesser), der Dicke der Laminarschicht mit einigen Zehntelmillimetern [27, 28] oder der Dicke einer Schutzschicht mit einigen mm entsprechen kann. Bild 2c zeigt schematisch die instationäre Diffusion in stehender Lösung, wobei der Diffusionskoeffizient durch dicht gelagerte Feststoffpartikel, z. B. Böden, verringert werden kann [29]. Der Transport wird besonders stark behindert, wenn beide Transportvorgänge zur Verlangsamung beitragen. Die Bilder 2b und 2c gelten umgekehrt auch für den Zustrom angreifender Stoffe. Das die Diffusion nach beiden Richtungen in Gang haltende Konzentrationsgefälle muß deshalb zwischen den vor der Reaktion ermittelten Extremwerten liegen.

- Bei gleicher stoffspezifischer Lösungsgeschwindigkeit wird ein Feststoff um so langsamer gelöst, je kleiner seine Oberfläche ist. Dieser Einfluß spielt bei industriellen Prozessen eine große Rolle [28, 30]. Daraus folgt die Konstruktionsregel, chemisch beanspruchte Bauwerke kompakt und stets mit abgerundeten oder gebrochenen Kanten zu konstruieren. Dagegen bietet ein haufwerkporiges Gefüge mit seiner sehr großen Oberfläche, z. B. ein Filterrohr, den geringsten Widerstand gegen angreifendes Wasser.
- Ein Festkörper wird von einem Lösemittel gelöst, bis die Sättigungskonzentration erreicht ist. Mit zunehmender Annäherung an die Sättigungskonzentration nimmt die Lösungsgeschwindigkeit ab. Eine mit dem gelösten Stoff gesättigte Lösung greift den Feststoff nicht an.

3.2 Spezifische Lösungsgeschwindigkeit von Calciumhydroxid

Die spezifische Lösungsgeschwindigkeit spezL ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$) ist die größte Reaktionsgeschwindigkeit, mit der ein Feststoff von einer Flüssigkeit gelöst werden kann. Sie entscheidet beispielsweise darüber, ob die Reaktionsgeschwindigkeit in einem industriellen Prozeß durch schnelleres Rühren noch gesteigert werden kann. Becker [30] untersuchte das Lösungsverhalten von Calciumhydroxidkristallen

in Wasser. Er ermittelte eine spezifische Lösungsgeschwindigkeit $\text{spez}L_{\text{Ca(OH)}_2} = 5,5 \cdot 10^{-6} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ und berechnete den Reaktionsablauf bei reiner Diffusion in stehender Lösung sowie bei Zusammenwirken von Konvektion und Diffusion durch Rühren. Bild 3 zeigt die Ergebnisse für ein Korn mit einem Durchmesser von $100 \mu\text{m}$. Danach führt die reine Diffusion zur geringsten Lösungsgeschwindigkeit. Bereits bei sehr geringer Rührgeschwindigkeit und einem Strömungsgradienten $\text{grad } v \leq 0,1 \frac{\text{m}}{\text{s}} \cdot \frac{1}{\text{m}} = 0,1 \cdot \text{s}^{-1}$ wird die spezifische Lösungsgeschwindigkeit erreicht. Durch schnelleres Rühren kann die Zeit bis zur vollständigen Auflösung nicht weiter verkürzt werden, wenn die rechnerische Ansatz für den kombinierten Diffusions- und Konvektionsvorgang darüber hinausreicht.

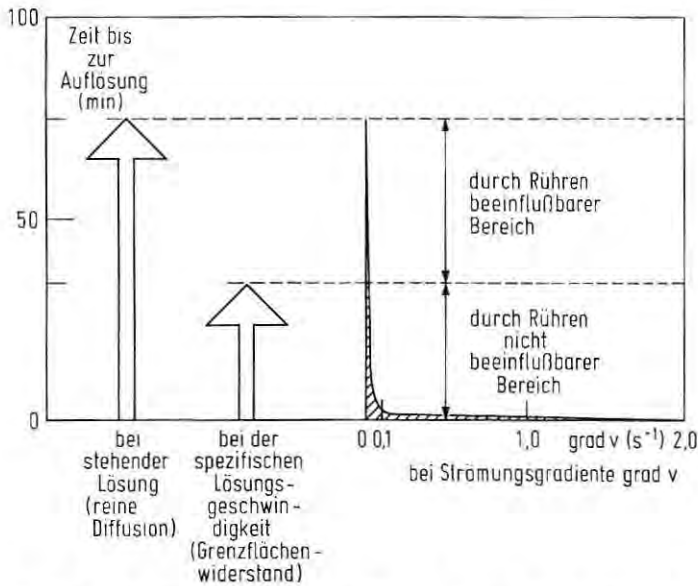


Bild 3 Zeit bis zur Auflösung eines Ca(OH)_2 -Kornes mit Durchmesser $d = 100 \mu\text{m}$, nach [30].

3.3 Einwirkung kalklösender Kohlensäure auf Zementstein

3.3.1 Spezifische Lösungsgeschwindigkeit von Zementstein

Das Beispiel in Abschnitt 3.2 läßt fragen, wie groß die spezifische Lösungsgeschwindigkeit $\text{spez}L_z$ von Zementstein in Wasser mit z.B. 100 bis 200 mg/l kalkangreifender Kohlensäure (nach Heyer) ist. Darüber geben die Versuche von Koelliker [6] Aufschluß. Bild 4 zeigt entsprechend Gleichung (1) den zeitabhängigen Verlauf der CaO-Auflösung für Prismen gemäß DIN 1164 mit Portlandzement, einem Zementgehalt von rd. 500 kg/m^3 und einem Wasserzementwert von $w/z = 0,50$. Der CaO-Gehalt beträgt demnach $m_1 \approx 320 \text{ kg/m}^3$ und das Verhältnis von Zementleimvolumen V_{z1} zu Mörtelvolumen

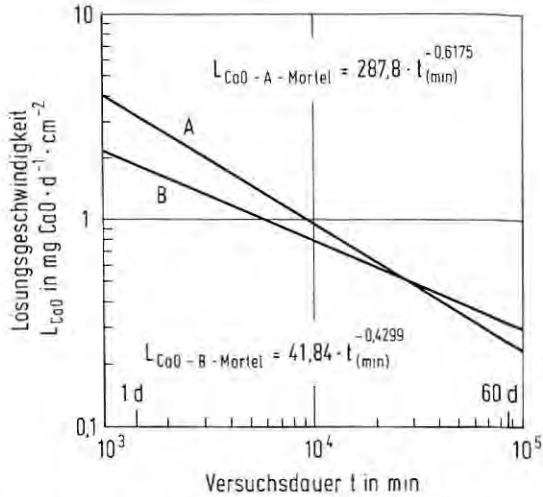


Bild 4 Lösungsgeschwindigkeit von Calciumoxid in $\text{mg} \cdot \text{d}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$ für Normmörtel nach DIN 1164 in kohlensaurer Lösung mit einem pH-Wert von rd. 4,4 in Abhängigkeit von der Zeit (nach [6]).

V_m ergibt sich zu $\frac{V_{z1}}{V_m} \approx 0,41$. Die Prismen wurden mit unlöslichem Zuschlag hergestellt und bei einer Wassertemperatur von 25°C geprüft. Kurve A wurde an 1 bis 2 Monate alten Prismen gewonnen, Kurve B an Prismen, die rd. 1 Jahr alt waren. Beide Geraden zeigen, daß die Lösungsgeschwindigkeit L des Calciumoxids in $\text{mg CaO} \cdot \text{d}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$ in einem Zeitraum von rd. 1 Tag bis rd. 2 Monaten um ungefähr 1 Zehnerpotenz abnimmt. Ein derartiges Verhalten ist bei stark bewegter Lösung mit völlig gleichbleibender Konzentration der angreifenden Lösung nur durch die Bildung einer Schutzschicht erklärbar. Extrapoliert man auf den Versuchsbeginn — als noch keine Schutzschicht gebildet war — so erhält man Hinweise auf die spezifische Lösungsgeschwindigkeit $\text{spez}L_{\text{CaO}}$ im Zementmörtel. Sie beträgt entsprechend den in Bild 4 eingetragenen Geradengleichungen im Alter von 1 Minute

$$\text{spez}L_{\text{CaO-A-Mörtel}} \approx 287,8 \text{ mg CaO} \cdot \text{d}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2} = 3,3 \cdot 10^{-6} \text{ g CaO} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$$

$$\text{spez}L_{\text{CaO-B-Mörtel}} \approx 41,8 \text{ mg CaO} \cdot \text{d}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2} = 0,5 \cdot 10^{-6} \text{ g CaO} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$$

und im Mittel:

$$\text{spez}L_{\text{CaO-Mörtel}} \approx 1,9 \cdot 10^{-6} \text{ g CaO} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$$

Auf den Zementsteingehalt bei $w/z = 0,50$ bezogen, erhält man

$$\text{spez}L_{\text{CaO Zementstein}} \approx 1,9 \cdot 10^{-6} \cdot \frac{1}{0,41} = 4,63 \cdot 10^{-6} \text{ g CaO} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$$

Man befindet sich also auch hier im Bereich der spezifischen Lösungsgeschwindigkeit, die in [30] für einen anderen kristallinen Stoff, Calciumhydroxid, in Wasser angegeben wurde.

3.3.2 Abtrag durch kalklösende Kohlensäure

Durch Integration von Gleichung (1) mit den Zahlenwerten aus [6] erhält man innerhalb der gewählten Zeitgrenzen den oberflächenbezogenen Abtrag als Masse G_1 des gelösten CaO:

$$G_1 = \int_{t_1}^{t_2} L_{\text{CaO}} dt = B \cdot \frac{10^{-3}}{1440} \cdot \frac{1}{M+1} \cdot t^{M+1} \Big|_{t_1}^{t_2} \left(\frac{\text{g CaO}}{\text{cm}^2} \right) \quad (2)$$

Für den Zeitraum $t_1 = 0$ bis $t_2 = 20$ Jahre ergibt sich z. B. für Mörtel A ein Gesamtabtrag G_1 von

$$\begin{aligned} G_1 &= 287,8 \cdot \frac{10^{-3}}{1440} \cdot \frac{1}{0,3825} \cdot t^{0,3825} \Big|_{0}^{20} \\ &= 287,8 \cdot \frac{10^{-3}}{1440} \cdot \frac{1}{0,3825} \cdot (60 \cdot 24 \cdot 365 \cdot 20)^{0,3825} \\ &= 0,253 \text{ g CaO/cm}^2 \end{aligned}$$

Mit rd. 500 kg Zement/m³ enthält dieser Mörtel $m_1 = 320 \text{ kg CaO/m}^3 \triangleq 0,320 \text{ g CaO/cm}^3$, das aufzulösen ist. Auf die Abtragstiefe bezogen ergibt sich

$$g_1 = 0,032 \frac{\text{g CaO}}{\text{cm}^2 \cdot \text{mm Abtrag}}$$

Die extrapolierte Abtragstiefe $d_a = \frac{G_1}{g_1}$ für 20jährige Beanspruchung beträgt danach

$$d_a = \frac{0,253}{0,032} = 7,9 \text{ mm}$$

Diese Extrapolation führt bei höherer Aggressivität der kohlensäuren Lösung ($\text{pH} \approx 4,4$) aber dafür unberührter Schutzschicht zu einer fast gleichen Abtragstiefe, wie Locher, Rechenberg und Sprung [20] in 20jährigen Versuchen gemessen haben. Dort betrug der gemessene Abtrag bei rd. 110 mg/l kalkangreifender Kohlensäure ($\text{pH} \approx 6,15$) in 20 Jahren rd. 6 mm. Die gelösten Bestandteile wurden im Abstand mehrerer Wochen zur Ermittlung des Abtrags weitgehend entfernt. Wäre die mittlere spezifische Lösungsgeschwindigkeit $\text{spez}L_{\text{CaO-Mörtel}}$ nach Abschnitt 3.3.1 für die Auflösung maßgebend, so ergäbe sich mit der angegebenen Masse m_1 des löslichen CaO z. B. in einem Tag bereits eine Abtragstiefe von rd. 5 mm!

3.3.3 Dicke der Schutzschicht und Diffusionswiderstand

Die Versuche von Koelliker [6] gestatten noch einen weiteren sehr aufschlußreichen Vergleich. Berechnet man nach Gleichung (2) die Abtragstiefe für die Versuchsdauer, die bei diesen Versuchen angewendet wurde, nämlich für $t = 11 \text{ d} = 15840 \text{ min}$ (Rechengang wie im Abschnitt 3.3.2), so erhält man für diesen Zeitraum eine Abtragsdicke von rechnerisch $d_a \approx 0,66 \text{ mm}$. Im gleichen Versuch wurde von Koelliker mit sehr aufwendigen Präparationsmethoden die Dicke der Gelschicht gemessen. Sie betrug $d_a = 0,57 \text{ mm}$. Man kann also näherungsweise davon ausgehen, daß die Dicke der Schutzschicht der Dicke der ausgelaugten Schicht entspricht, wenn man die Schutzschicht nicht beschädigt. Daraus ergibt sich ein mathematisch einfaches Diffusionsmodell für die Auflösung von Zementstein in kalkangreifender Kohlensäure. Es wird im folgenden Abschnitt beschrieben.

3.3.4 Diffusionsmodell

Bild 5 zeigt die Berechnungsgrundlagen für ein Abtragungsmodell, bei dem die Dicke der entstehenden Gelschicht der Dicke der ausgelaugten (entfestigten) Zone entspricht. Dabei entspricht die Fläche A_{ges} dem Querschnitt des gesamten Mörtels, die Fläche A_l hingegen nur dem Querschnitt des im Mörtel enthaltenen löslichen Zementsteins.

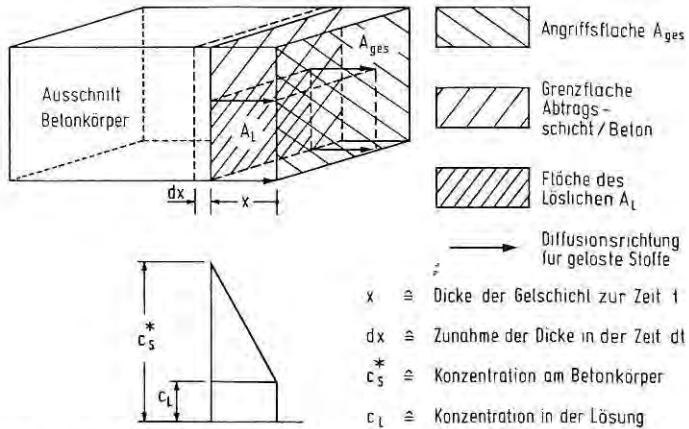


Bild 5 Modellbild zur Darstellung der Berechnungsgrundlagen.

Nach dem 1. Fick'schen Gesetz hängt der stationäre Diffusionsstrom I innerhalb der Fläche A_l (cm^2) des löslichen Stoffes vom Diffusionskoeffizienten D ($cm^2 \cdot s^{-1}$), vom Konzentrationsunterschied $c_s^* - c_l$ ($g \cdot cm^{-3}$) und von der Dicke der Diffusionsschicht x (cm) ab:

$$I = D \frac{c_s^* - c_l}{x} \quad (g \cdot cm^{-2} \cdot s^{-1}) \quad (3)$$

Die im Bereich dx ausgelaugte (entfestigte) Masse mit dem Löslichen m_l ($g \text{ CaO} \cdot cm^{-3}$) auf der Fläche A_{ges} (cm^2) entspricht der durch den Diffusionsstrom I aus der Fläche A_l im Zeitabschnitt dt abtransportierten Masse. Daraus ergibt sich:

$$I \cdot A_l \cdot dt = m_l \cdot A_{ges} \cdot dx \quad (4)$$

Durch Gleichsetzen der nach I aufgelösten Gleichungen (3) und (4) erhält man die Dicke der entfestigten Schicht $x = d_a$:

$$\frac{dx}{dt} = \frac{D}{m_l} \cdot \frac{A_l}{A_{ges}} \frac{c_s^* - c_l}{x} \quad (5)$$

$$\int_{x_1}^{x_2} x dx = \frac{D \cdot A_l}{m_l \cdot A_{ges}} (c_s^* - c_l) \int_{t_1}^{t_2} dt$$

$$\frac{x^2}{2} \Big|_{x_1}^{x_2} = \frac{D \cdot A_1}{m_1 \cdot A_{\text{ges}}} (c_s^* - c_l) \cdot t \Big|_{t_1}^{t_2}, \text{ mit } t_1 = 0; x_1 = 0;$$

$$x = d_a = \sqrt{\frac{2 \cdot D \cdot A_1}{m_1 \cdot A_{\text{ges}}} (c_s^* - c_l) \cdot t} \quad (\text{cm}) \quad (6)$$

- mit D = Diffusionskoeffizient in $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$
 c_s^*, c_l = Konzentration der gelösten Stoffe in $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$
 x = Dicke der ausgelaugten Schicht in cm
 A_1/A_{ges} = Fläche des Löslichen / Fläche gesamt
 $V_{\text{zl}}/V_{\text{m}}$ = Volumen Zementstein / Volumen gesamt

Außerdem gilt $A_1/A_{\text{ges}} = V_{\text{zl}}/V_{\text{m}}$

Man erkennt, daß der in [19, 26] benutzte Zusammenhang für den zeitlichen Verlauf des Abtrags $d_a = a \sqrt{t}$ sich gerade dann ergibt, wenn die Dicke der Gelschicht der Dicke der ausgelaugten Schicht entspricht oder mit ihr proportional anwächst. Im Mittel führt die Integration der beiden von Koelliker ermittelten Lösungsrate (Bild 4) ebenfalls zu einer Abtragsrate in Abhängigkeit von $t^{0,5} \hat{=} \sqrt{t}$. Das erklärt, warum die gemessenen Abtragsdicken in [19, 20] stets größer waren als die nach einer \sqrt{t} -Funktion errechneten: Beim Messen, Wiegen oder Umlagern wurde die Gelschicht unvermeidbar beschädigt. Damit stellt sich der zu erwartende Abtrag, der natürlich auch von der Aggressivität der angreifenden Lösung abhängt, vor allem als eine Frage der Erhaltung der Schutzschicht (Gelschicht) dar: So zeigt Bild 6 dick ausgezogen den zu erwartenden Abtrag bei ungestörter Schutzschicht ($x = d_a = a \cdot \sqrt{t}$). Entfernt man die Gelschicht jeweils im Abstand von z.B. einem Tag, so entwickelt sich der Abtrag linear entsprechend Gerade I. Entfernt man die Gelschicht jeweils im Abstand von z.B. 7 Tagen, so entwickelt sich der

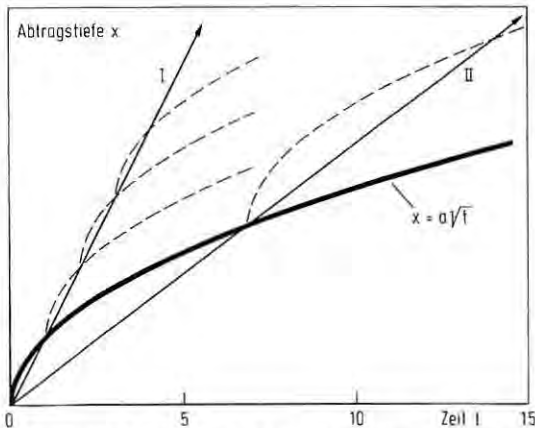


Bild 6 Schematische Darstellung des Abtrags in Abhängigkeit von der Zeit. Ohne Entfernung der Gelschicht (Parabel), mit häufiger Entfernung der Gelschicht (Gerade I), mit weniger häufiger Entfernung der Gelschicht (Gerade II).

Abtrag linear entsprechend Gerade II. Je kürzer die Zeitabstände sind, in denen die Gelschicht entfernt wird, um so größer wird die Abtragstiefe in Abhängigkeit von der Zeit, d.h. die Abtragsrate.

Man erkennt allerdings nun, daß Gleichung (6) unvollständig ist, weil bei ständiger Entfernung der Gelschicht im zeitlichen Abstand von $\Delta t \rightarrow 0$ mit $x \rightarrow 0$ eine unendlich große Abtragsgeschwindigkeit errechnet wird (siehe Gleichung (5) und vertikale Tangente in Gleichung (6) für $t = 0$). Hier ist jedoch eine Grenze in Form der spezifischen Lösungsgeschwindigkeit spezL , siehe Abschnitt 3.3.1 und 3.3.2, bereits angegeben. Korrigiert man Gleichung (5) entsprechend, so stellt man fest, daß das Korrekturglied den weiteren Verlauf der Abtragskurve gemäß Gleichung (6) nur unwesentlich beeinflusst. Deshalb wird hier auf die Korrektur verzichtet.

In Gleichung (6) sind m_1 , c_1 , A_1 und A_{ges} bereits bekannt. Es fehlen noch Zahlenwerte für die Konzentration c_s^* an der Carbonatisierungsfront und für den Diffusionskoeffizienten D .

In eigenen Versuchen mit reinem Calciumcarbonat (CaCO_3) in destilliertem Wasser mit ständiger Zufuhr von Kohlenstoffdioxid (CO_2) wurde eine Sättigungskonzentration $c_s = 550 \text{ mg CaO} \cdot \text{dm}^{-3}$ ermittelt. Der pH-Wert betrug 6,17. Vor Zugabe des CaCO_3 betragen der pH-Wert 4,14 und die CaO-Konzentration in der Lösung $c_1 = 0$. Es herrschten also ähnliche Bedingungen wie Koelliker [6] (pH $\approx 4,4$; $c_1 \approx 0$) sie für die freie Lösung angibt. Um an der Carbonatisierungsfront des Zementmörtels unter der Schutzschicht einen gleichmäßigen Zustrom von CO_2 und einen entsprechenden Abfluß von CaO zu ermöglichen, muß $c_1 < c_s^* < c_s$ sein. In erster Näherung kann man

$$c_s^* = (c_s + c_1)/2 = (550 + 0)/2 \text{ mg CaO} \cdot \text{dm}^{-3} \\ = 0,275 \cdot 10^{-3} \text{ g CaO} \cdot \text{cm}^{-3} \text{ setzen.}$$

Diese Festlegung ergibt sich aus der Annahme, daß das CaO ähnlich schnell diffundiert wie das CO_2 . Danach wird der Gleichgewichtszustand an der Angriffsfront unter der Schutzschicht dadurch gekennzeichnet, daß die Härte dort den Mittelwert zwischen der Härte in der angreifenden Lösung und der möglichen Härte bei vollständiger Sättigung der angreifenden Kohlensäurelösung darstellt. Weiterhin lassen sich aus Versuchen [6] der CaO-Umsatz $L_{\text{CaO}} = 8,5 \cdot 10^{-9} \text{ g CaO} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ im Alter von z. B. 11 Tagen (siehe Bild 4, Gerade A, Zeit in Sekunden umgerechnet) und die gemessene Dicke der Reaktionsschicht $x = d_s = 0,057 \text{ cm}$ entnehmen. Mit diesen Angaben läßt sich ein Schätzwert für den Diffusionskoeffizienten berechnen:

$$D = L_{\text{CaO}} \cdot \frac{x}{\Delta c} = \frac{8,5 \cdot 10^{-9} \cdot 0,057}{0,275 \cdot 10^{-3}} \text{ (cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}) \\ = 1,8 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$$

Dieser Wert erscheint realistisch, wenn man ihn mit dem Diffusionskoeffizienten D des Calciumions in reinem Wasser von rd. $1 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ vergleicht [31]. Der Diffusionswiderstand des Silikatgels wäre demnach rd. 6 mal größer als der des reinen Wassers.

Damit ist man in der Lage, den in [20] ermittelten Abtrag über 20 Jahre für Mörtel (Beton) mit Portlandzementstein ($w/z = 0,50$)

und unlöslichem Zuschlag rechnerisch abzuschätzen, indem man in Gleichung (6) die folgenden Zahlenwerte einsetzt:

$$D = 1,8 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$$

$$m_1 = 0,320 \text{ g CaO} \cdot \text{cm}^{-3}$$

$$A_1/A_{\text{ges}} = 0,41$$

$$c_s = 250 \text{ mg CaO} \cdot \text{dm}^{-3} = 0,250 \cdot 10^{-3} \text{ g CaO} \cdot \text{cm}^{-3}$$

(mittlere Härte aus 11 °dH und 110 mg · dm⁻³ kalklösender Kohlensäure gemäß den beiden Abszissen auf Bild 7 [32, 33]*).

$$c_1 = 110 \text{ mg CaO} \cdot \text{dm}^{-3} = 0,110 \cdot 10^{-3} \text{ g CaO} \cdot \text{cm}^{-3}$$

(gemessene Härte der freien Lösung in den Versuchen [20]).

$$c_s^* = (c_s + c_1)/2 = 0,180 \cdot 10^{-3} \text{ g CaO} \cdot \text{cm}^{-3}$$

Setzt man die obenstehenden Zahlen in Gleichung (6) ein, so erhält man z.B. im Alter von $t = 20 \text{ a} \approx 6,3 \cdot 10^8 \text{ s}$.

$$d_a = \sqrt{\frac{2 \cdot 1,8 \cdot 10^{-6}}{0,32} \cdot 0,41 \cdot 0,070 \cdot 10^{-3} \cdot 6,3 \cdot 10^8 \text{ (cm)}}$$

$$= \sqrt{0,203 \text{ cm}} \approx 0,45 \text{ cm} \hat{=} 4,5 \text{ mm.}$$

*) Das Bild gestattet außerdem für beliebige Mengen freier und gebundener Kohlensäure den Anteil an kalkangreifender Kohlensäure zu ermitteln (Lot auf B von a nach b).

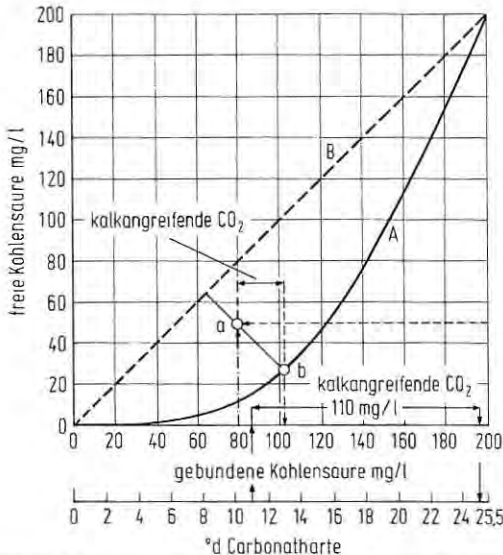


Bild 7 Abhängigkeit von freier und gebundener Kohlensäure nach [32, 33].

Dieses Ergebnis bestätigt die in [20] nach 20 Jahren gemessenen Werte, wo für derartige Prismen rd. 6 mm Abtragstiefe festgestellt wurden bei teilweiser Schädigung der Schutzschicht durch Abtupfen. Es soll jedoch nicht übergangen werden, daß in dem Ausdruck $(c_s^* - c_i)$ ein gewisser Ermessensspielraum bei der Ermittlung von c_s^* enthalten ist.

Mit der angegebenen Gleichung (6) ist man demnach in der Lage, die Auflösung von Portlandzementmörtel und -beton in kalklösender Kohlensäure überschläglich zu berechnen. Dies gilt sowohl für den geringsten Abtrag, der in freier Lösung möglich ist, als auch für die Steigerung des Abtrags durch wiederholte Entfernung der Schutzschicht. Für Beton mit Hochofenzement und für Wasserzementwerte, die von $w/z = 0,50$ weit abweichen, müßten die Diffusionskoeffizienten noch ermittelt werden. Annahmen dafür lassen sich jedoch auch anhand der zitierten Literatur treffen. Lösliche Zuschläge lassen sich gegebenenfalls in der Verhältniszahl A_i/A_{ges} berücksichtigen, die auch größer als 1 werden kann, wenn der Zuschlag leichter löslich ist als der Zementstein.

Daß der berechnete Verlauf jedoch grundsätzlich stimmt und daß die Gelschicht als Schutzschicht tatsächlich entscheidend für den Widerstand zementgebundener Mörtel und Betone in kalkangreifender Kohlensäurelösung ist, soll nachfolgend durch Versuchsergebnisse belegt werden.

4. Betonkorrosionsversuche in kalkangreifender Kohlensäure bei regelmäßiger Entfernung der Schutzschicht

Für die Versuche wurden Zementnormprismen $4 \times 4 \times 16 \text{ cm}^3$ gemäß DIN 1164 mit PZ 35 F und HOZ 35 L verwendet. Der Zementgehalt betrug entsprechend dem genormten Mischungsverhältnis rd. 500 kg/m^3 und der Wasserzementwert $w/z = 0,50$. Die Prismen wurden nach normgemäßer Herstellung und Wasserlagerung im Alter von 7 Tagen in Leitungswasser eingesetzt, das mit CO_2 ständig angereichert und wöchentlich erneuert wurde. Der Gehalt an kalkangreifender Kohlensäure betrug i.M. rd. 110 mg/l , der pH-Wert i.M. 6,15, die Strömungsgeschwindigkeit rd. $4,2 \cdot 10^{-2} \text{ cm/s}$. Die Versuchsanlage ist in [16] näher beschrieben. Die jeweiligen Prismenpaare aus PZ- und HOZ-Mörtel wurden den nachfolgenden verschiedenen Beanspruchungen unterworfen.

Lagerung in Leitungswasser ohne Abbürsten oder mit 3x werktäglich Abbürsten, Wasserwechsel 3x werktäglich,

Lagerung in CO_2 -Lösung (Wasserwechsel wöchentlich)

- a) ohne Abbürsten oder Abtupfen
- b) einmal wöchentlich abtupfen
- c) einmal wöchentlich leicht abbürsten mit einer normalen Handbürste mit Kunststoffborsten
- d) dreimal werktäglich leicht abbürsten wie bei c)

Behandlung a) beschreibt den diffusionskontrollierten chemischen Angriff ohne zusätzliche mechanische Belastung. Sie entspricht damit dem schwach strömenden Wasser nach DIN 4030 [3]. Alle Prüf-

körper wurden wöchentlich gewogen, die Gewichtsverluste wurden über die Rohdichte der Prismen in Abtragstiefen d_a umgerechnet, um sie mit den rechnerisch gewonnenen Ergebnissen nach Gleichung (6) vergleichen zu können.

Bild 8 zeigt das Ergebnis der Versuche:

Begonnen wurde mit Behandlung b) und d). Beide Behandlungsarten führen zu einem linearen Abtrag, vergleichbar mit den Geraden I und II in Bild 6. Das mehrmalige Abbürsten täglich führt zu einem vier- bis fünfmal so großen Abtrag wie das wöchentliche Abtupfen. Ein wesentlicher Unterschied zwischen PZ und HOZ ist noch nicht zu erkennen. Nach 9wöchiger Beanspruchung wird Behandlung b) abgebrochen, die Proben werden entweder nach a) oder c) weiterbehandelt. Sofort wird erkennbar, daß der Abtrag durch Behandlung a) auf rd. die Hälfte absinkt und durch Behandlung c) auf den rd. vierfachen Abtrag von Behandlung b) ansteigt.

Bei Fortsetzung der Versuche über insgesamt ein halbes Jahr wird entsprechend [18, 20] erkennbar, daß allmählich die Portlandzementprismen bei allen Behandlungen einen größeren Abtrag zeigen als die Prismen mit Hochofenzement. Zum Vergleich ist auch der Gewichtsverlauf der in Leitungswasser ohne kalkangreifende Kohlensäure gelagerten Prismen in Bild 8 eingetragen. Alle zeigen über die Versuchsdauer eine Gewichtszunahme, die bei den dreimal werktäglich gebürsteten Prismen geringfügig kleiner ausfiel als bei den nicht gebürsteten Prismen. Die Gewichtszunahme kann durch

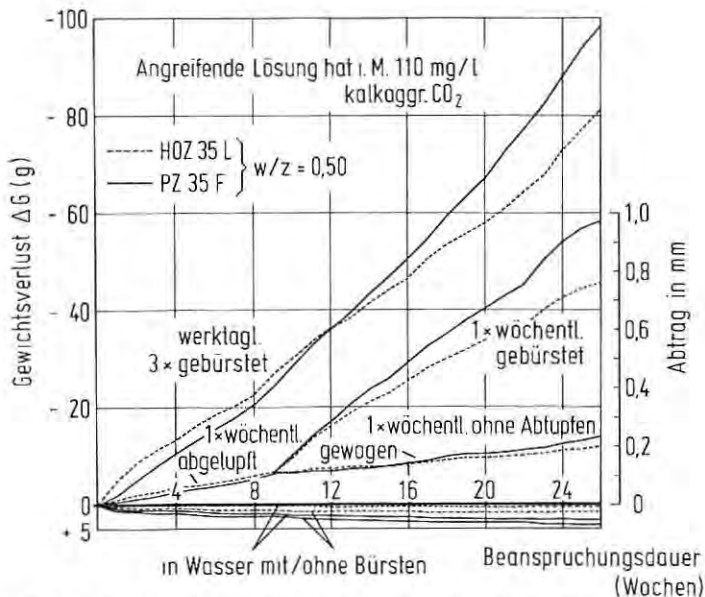


Bild 8 Gewichtsänderung und Abtrag der in CO₂-Lösung und in Leitungswasser gelagerten Prismen mit verschieden häufiger Entfernung der Schutzschicht.

forschreitende Hydratation und auch durch eine Carbonatisierung der Randzone [6, 34] verursacht worden sein. Bewiesen wird damit, daß das Abbürsten allein zu keinem nennenswerten Abtrag führt und daß diese leichte mechanische Beanspruchung nur die oberflächlich erreichbare weiche gelartige Reaktionsschicht entfernt. Wenn jedoch ein lösender Angriff vorliegt, so führt das regelmäßige Entfernen der Gelschicht zu einem vielfach höheren Abtrag. Damit ist die entscheidende abtragshemmende Funktion der Gelschicht nachgewiesen.

Man darf allerdings nicht erwarten, daß der gemessene Abtrag mit demjenigen übereinstimmt, der sich rechnerisch nach Gleichung (6) für die aufsummierten stündlichen, täglichen oder wöchentlichen Einzelabträge ergeben würde. Die gemessenen Abträge müssen über kurze Zeiträume betrachtet erheblich unter den rechnerischen Werten bleiben, weil man mit der Bürste unmöglich alle Reaktionsprodukte aus den Poren des Zementsteins und zwischen feineren unlöslichen Zuschlägen entfernen kann. So wurde der kräftigere Anstieg bei Behandlung c) und d) von der 22. bis 26. Woche nur durch zusätzliche Verwendung einer sehr feinen besonders weichen Naturhaarzahnbürste erzielt, deren Borsten das Silikatgel auch in den offenen Poren zwischen sehr kleinen Sandkörnern besser erreichten.

Je länger der betrachtete Zeitraum *ohne* Entfernung der Schutzschicht ist, um so mehr nähern sich die Ergebnisse von Rechnung und Versuch aneinander an. Außerdem findet während der kurzen Versuchsabschnitte eine Gewichtszunahme der beanspruchten Prismen durch Carbonatisierung und durch Hydratation statt, die bei der gewichtsmäßigen Ermittlung des Abtrags nicht berücksichtigt werden.

Bild 9 vergleicht die nach Gleichung (6) errechneten maximal möglichen Abträge für die Behandlungen a), c) und d) sowie die durch Geraden angenäherten Versuchsergebnisse aus Bild 8. Man erkennt deutlich, daß die Abweichungen um so größer sind, je kürzer

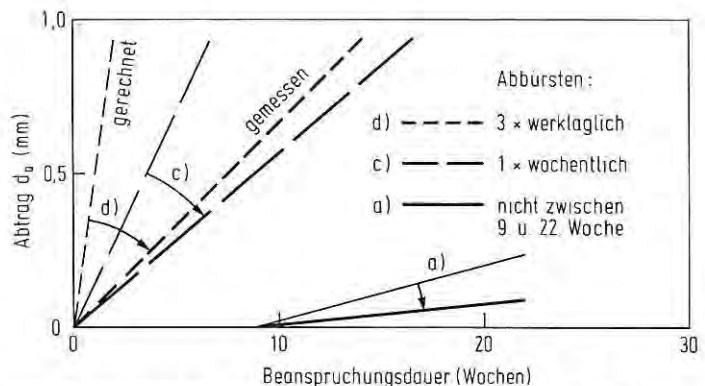


Bild 9 Theoretischer Abtrag bei vollständiger Entfernung der Schutzschicht im Vergleich zum gemessenen Abtrag im Versuch.

die in die Rechnung eingesetzten Zeiten sind (siehe insbesondere Beanspruchung d)). Wenn man bei Beanspruchung a) die Prismen am Ende der Versuche im Alter von 26 Wochen zum ersten Mal abbürstet, wird der rechnerische Abtrag nach Gleichung (6) fast genau erreicht.

Die dargestellten Versuche wurden auch ausgedehnt auf ständig sich erneuerndes Leitungswasser, in das Kohlensäure eingeleitet wurde (ca. 180 mg/l kalkangreifende Kohlensäure, $\text{pH} \approx 5,83$, Carbonathärte $\approx 9,50$ °dH). Die Prüfkörper wurden wöchentlich abbürstet. Trotz der höheren Strömungsgeschwindigkeit durch aufsteigende Gasblasen und den höheren Gehalt an kalkangreifender Kohlensäure stieg die Abtragsrate nur wenig an. Auch rechnerisch ergibt sich nach Gleichung (6) und der beschriebenen Ermittlung von $c_s^* - c_1$ für diesen Fall nur eine Steigerung von rd. 20% gegenüber den in Bild 8 dargestellten Versuchsergebnissen.

5. Anwendungsbeispiele für die Praxis

5.1 Bauteile in freiem Wasser

Die mitgeteilten Versuchsergebnisse von Zementmörtel in freier, langsam fließender Lösung zeigen, daß Wasser mit kalklösender Kohlensäure bis zu rd. 150 mg/l, wie sie in der Natur vorkommen können, keine Gefahr für Betonbauteile mit $w/z \leq 0,50$ darstellen, wenn die Schutzschicht nicht beschädigt und wenn der berechenbare Abtrag durch eine erhöhte Betondeckung der Bewehrung berücksichtigt wird. In Fortsetzung des angegebenen Berechnungsbeispiels für langsam fließendes Wasser mit 110 mg/l kalkangreifender Kohlensäure, $\text{pH} \approx 6,15$, Carbonathärte ≈ 11 °dH, ist dann z. B. in 100 Jahren mit einem Abtrag von rd. 10 bis 15 mm zu rechnen.

Wenn jedoch in der gleichen Lösung die Schutzschicht häufig entfernt wird, in der Praxis z. B. durch Räum- und Reinigungsgeräte, durch Feststofftransport in Gerinnen oder durch scharfen direkten Wasserstrahl, ist große Sorgfalt bei der Planung zu empfehlen [35]. Bei nur einmaligem leichten Abbürsten pro Woche wird im untersuchten Fall (siehe Bild 8) ein Abtrag von rd. 2 mm in einem Jahr auftreten. Wie ein solcher Beton aussieht, zeigt Bild 1. Bei geringeren Gehalten an kalkangreifender Kohlensäure wird sich ein derartiges Schadensbild zwar langsamer entwickeln, grundsätzlich muß man jedoch auch bei z.B. nur 30 bis 60 mg/l kalkangreifender Kohlensäure damit rechnen, daß bei steter Entfernung der Schutzschicht ein ähnlicher Abtragsverlauf auftritt.

5.2 Bauteile in wassergesättigten Böden

Jeder am Bauteil anliegende Boden hat zunächst den Vorteil, die sich bildende Gelschicht auf der Bauteiloberfläche zu stabilisieren. Wenn das kalkangreifende Grundwasser stark strömt, werden die Ergebnisse, die für freies kalkangreifendes Wasser ohne Entfernung der Schutzschicht ermittelt wurden, kaum überschritten werden können. Wenn das Grundwasser hingegen steht, sinkt der Angriff noch einmal um ein Vielfaches. Hier ergibt eine Rechnung mit dem Diffusionskoeffizienten $D \approx 1 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ [31] nach dem 2. Fick'schen Gesetz (instationäre Diffusion, Bild 2c) für die verwen-

te Lösung mit 110 mg/l kalkangreifender Kohlensäure nur noch eine Abtragsrate von weniger als 1 mm in 100 Jahren. Unter dem Gesichtspunkt des möglichen Betonabtrags ist der Angriff auf den Beton unter diesen Verhältnissen vernachlässigbar gering.

Die Verfasser hatten einmal, wie eingangs erwähnt, den Kohlensäureangriff für einen Großbohrpfahl auf rd. 120 Jahre zu prognostizieren, der seine Lasten allein durch Mantelreibung abtragen sollte. Angegeben wurde der Durchlässigkeitsbeiwert k des Bodens, das Gefälle des Grundwasserspiegels und der Gehalt an kalkangreifender Kohlensäure. Für den vorliegenden, sehr wenig durchlässigen Boden ($k \approx 10^{-7} \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$) wurde in grober Näherung angenommen, daß die kalkangreifende Kohlensäure im gesamten anströmenden Wasser mit dem Beton reagieren würde. Da selbst hierbei gezeigt werden konnte, daß der zu erwartende Abtrag weit unter 1 mm in 120 Jahren bleiben würde, war die entstandene Frage damit gelöst.

Um in weniger einfachen Fällen genauer rechnen zu können, ist der Zusammenhang zwischen Durchlässigkeitsbeiwert k ($\text{cm} \cdot \text{s}^{-1}$) und Diffusionskoeffizient D ($\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) eines wassergesättigten Bodens erforderlich. Deshalb wurden im Forschungsinstitut Durchlässigkeitsversuche und Diffusionsversuche an künstlich hergestellten Sandfiltern durchgeführt. Die Lösungen beiderseits der Filter bestanden aus deionisiertem Wasser, das ständig von CO_2 -Gas durchströmt wurde. Auf der einen Seite wurde dem Wasser Calciumcarbonat (CaCO_3) im Überschuß beigegeben, so daß sich rd. $c_s = 500 \text{ mg CaO} \cdot \text{dm}^{-3}$ in der Lösung befanden. Auf der anderen Seite war die CaO -Konzentration c_1 zu Beginn Null. Aus der sich ändernden Konzentration des CaO auf dieser Seite wurde der Diffusionskoeffizient des jeweiligen Sandfilters stufenweise entsprechend Gleichung (3) berechnet. Die zu den jeweiligen Filtern gehörenden Durchlässigkeitsbeiwerte k wurden im Durchströmungsversuch ermittelt. Die Ergebnisse sind in Bild 10 dargestellt.

Im doppelt logarithmischen Maßstab ergab sich ein linearer Zusammenhang zwischen Durchlässigkeitsbeiwert k und Diffusionskoeffizient D . Bei großer Durchlässigkeit, z. B. $k = 1 \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$ sollte die Gerade theoretisch einen Diffusionskoeffizienten von $D = 1 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ausweisen, wie er in [31] für freies Wasser angegeben wird. Die verschobene Lage der Geraden wird auf einen gemischten Transport von Ca -Ionen durch Diffusion und Konvektion zurückgeführt, der durch die starke Bewegung der Flüssigkeiten infolge des aufsteigenden CO_2 -Gases in den Lösungen verursacht wurde. Trotzdem ist das Untersuchungsergebnis wertvoll, weil es zeigt, daß man z. B. auch bei leichten Schwankungen des Grundwasserspiegels bei einem Boden mit Durchlässigkeitskoeffizient $k \leq 10^{-4} \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$ sicher mit einem Diffusionskoeffizienten von $D \leq 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ rechnen kann. Der Diffusionskoeffizient in stark dichten wassergesättigten Böden bei stehender Lösung ist demnach bereits ähnlich gering wie in der Schutzschicht. Berechnungen nach dem 2. Fick'schen Gesetz (instationäre Diffusion) zeigen, daß hier ein lösender Angriff durch kalkangreifende Kohlensäure praktisch nicht mehr stattfindet. Für strömendes Grundwasser in stark bis mitteldurchlässigen Böden lassen sich mit dem Zusammenhang k/D Berechnungsmodelle in Anlehnung an [30] entwickeln, über die an anderer Stelle berichtet wird.

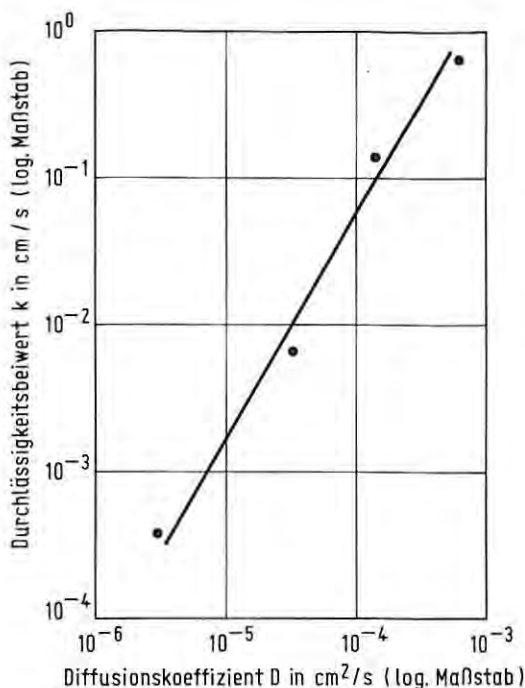


Bild 10 Zusammenhang zwischen dem Durchlässigkeitsbeiwert k von porösen Feststoffen (z. B. Böden) und dem Diffusionskoeffizienten anorganischer Stoffe im Porenwasser.

Aus der Veröffentlichung von Koelliker [8] kann abgeleitet werden, daß das verwendete Modell unter Zugrundelegung anderer spezifischer Lösungsgeschwindigkeiten grundsätzlich auch für verdünnte Salzsäure mit $\text{pH} > 4$ angewendet werden darf. Für verdünnte Schwefelsäure gilt das Modell nur dann, wenn die Diffusion des Sulfats in den Zementstein langsamer abläuft als der lösende Angriff [13, 14]. Das Modell gilt nicht für den Angriff durch Schwefelsäure, die durch Bakterien unter der Schutzschicht direkt auf der Betonoberfläche erzeugt wird.

5.3 Angriff durch „Sauren Regen“

In den letzten Jahren wurden verschiedentlich pH-Werte im Regen um 4 gemessen [36]. Abgesehen davon, daß DIN 4030 für derart sporadisch auftretende Angriffe nicht gilt, soll hier dieser Regen als „sehr stark“ betonangreifendes Wasser betrachtet werden (Tabelle 1, Zeile 1). Um den größtmöglichen Abtrag zu berechnen, soll als besonders ungünstig angenommen werden, daß der gesamte Säureangriff durch Schwefelsäure mit ständiger Entfernung der Schutzschicht hervorgerufen wird. Nach eigenen Messungen enthält ein solches Wasser rd. $4 \text{ mg H}_2\text{SO}_4/\text{dm}^3$ entsprechend $0,004 \text{ kg H}_2\text{SO}_4/\text{m}^3$. Damit hätte man die Menge, die bei 1000 mm Nieder-

schlagshöhe pro Jahr auf 1 m² horizontaler Betonfläche einwirken könnte. Ein Beton mit 300 kg Zement/m³ weist einen einsetzbaren CaO-Gehalt von rd. $300 \cdot 0,64 = 192 \text{ kg CaO/m}^3$ Beton auf. Um 1 mm Beton zu lösen, müssen dementsprechend 0,192 kg CaO je m² gelöst werden. Dazu braucht man entsprechend den Molgewichten $0,192 \cdot \frac{98}{56} = 0,336 \text{ kg H}_2\text{SO}_4$. Selbst wenn die obengenannten 0,004 kg H₂SO₄ · a⁻¹ · m⁻² zur Verfügung stünden und vollständig reagierten, so ergibt sich ein Zeitraum von $t = \frac{0,336}{0,004} \approx 85$ Jahren, bis eine 1 mm dicke Schicht der Betonoberfläche gelöst wird. Die in Bild 11 gezeigte rd. 35 Jahre alte Abdeckplatte einer Balkonbrüstung befindet sich frei bewittert in Düsseldorf. Wegen der



Bild 11 Frei bewitterte Abdeckplatte einer Balkonbrüstung im Alter von 35 Jahren mit einem mittleren Abtrag von rd. 0,3 mm und Abguß zum Vermessen der Rauhtiefe.

ursprünglich geschliffenen Oberflächen läßt sich der Abtrag durch die Witterung sehr genau ermitteln. Er beträgt rd. 0,1 mm in 10 Jahren und erreicht damit einschließlich Frosteinwirkung knapp den berechneten Abtrag. Bei vertikalen Fassaden ist mit einem wesentlich geringeren Abtrag zu rechnen. Man kann deshalb feststellen, daß „Saurer Regen“ an Betonfassaden und anderen Betonaußenbauteilen, die nach [37] hergestellt worden sind, keinen nennenswerten Abtrag bewirkt [38].

6. Zusammenfassung

6.1 Als Korrosion werden von der Oberfläche eines Baustoffs ausgehende Schädigungen bezeichnet, die durch chemische Reaktion des Baustoffs mit Bestandteilen der Umgebung bewirkt werden.

6.2 Der Korrosionsfortschritt wird von der Art und der Konzentration der reagierenden Stoffe sowie durch die Transportmöglichkei-

ten der Reaktionsprodukte bestimmt. Der jeweils langsamere Vorgang bestimmt den Fortschritt der Korrosion.

6.3 Zementstein löst sich in Kohlensäure und anderen anorganischen Säuren, wie Salzsäure und Schwefelsäure, nicht vollständig. Das zurückbleibende Silikatgel stellt eine Schutzschicht dar, die einen größeren Diffusionswiderstand aufweist als freies stehendes Wasser. Das aus einem Zementstein mit Wasserzementwert $w/z = 0,50$ entstandene Gel hat einen Diffusionswiderstand von $D \approx 2 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. Es ist entscheidend für den Korrosionsfortschritt.

6.4 Solange das weiche Silikatgel nicht von der Oberfläche entfernt wird, sinkt die Abtragsrate bei vorgegebener Konzentration der Lösung ständig. Für diesen Fall wird ein Diffusionsmodell angegeben, mit dem sich der Abtrag d_a in Abhängigkeit von der Einwirkungsdauer t in der Form $d_a = a \sqrt{t}$ ermitteln läßt. In den Faktor a gehen die Zusammensetzung des Betons und die Konzentration der angreifenden Lösung ein.

6.5 Die mit dem Diffusionsmodell ermittelten Abtragstiefen passen folgerichtig zu den Ergebnissen von Langzeitversuchen, die in der Literatur beschrieben sind.

6.6 Der Berechnungsansatz gestattet auch die quantitative Ermittlung des Betonabtrags, wenn die Schutzschicht in regelmäßigen Abständen abgebürstet wird. In Versuchen wurde nachgewiesen, daß der Abtrag bei gleicher Konzentration der angreifenden Stoffe auf ein Vielfaches ansteigt, wenn die Gelschicht in kürzeren Abständen entfernt wird. Da die Reaktionsprodukte in den Poren des Zementsteins durch einfaches Abbürsten nicht vollständig entfernt werden konnten, blieb der im Versuch ermittelte Abtrag hinter den berechneten Werten etwas zurück.

6.7 Aus den Berechnungen und Untersuchungen ergeben sich für die Praxis die nachstehenden Folgerungen:

- Die Beurteilung lösender Angriffe nach DIN 4030 liegt auf der sicheren Seite, solange die Reaktionsschicht nicht entfernt wird. Das gilt allgemein für Bauwerke in wassergesättigten Böden, auch wenn der Gehalt an kalkangreifender Kohlensäure mehr als 100 mg/l betragen sollte. So ist in sehr durchlässigen Böden mit fließendem Grundwasser und 110 mg/l kalkangreifender Kohlensäure in 100 Jahren mit einer entfestigten Zone von rd. 10 bis 15 mm zu rechnen.
- Bei stehendem Grundwasser wird der Abtrag wegen des günstigeren instationären Diffusionsvorgangs nur noch rd. ein Zehntel des vorgenannten Wertes betragen.
- In Böden mit stehendem Grundwasser und einem Durchlässigkeitskoeffizienten von $k \leq 10^{-4} \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$ ist ein lösender Abtrag bei pH-Werten von 4 bis 7 praktisch nicht mehr vorhanden.
- In freiem langsam fließendem Wasser wird sich die Schutzschicht langfristig nicht in gleicher Form halten können. Deshalb ist hier mit erhöhtem Abtrag zu rechnen. Bei 110 mg/l kalkangreifender Kohlensäure können in 100 Jahren leicht mehr als 30 mm abgetragen werden, wenn die ausgelösten Zuschläge beim Herausfallen einen Teil der Gelschicht mitnehmen.

- Beton mit löslichem Zuschlag (z. B. Kalkstein) weist größere Abtragsraten auf als Beton mit unlöslichem Zuschlag, weil sich der lösliche Zuschlag leichter löst als Zementstein und keine Schutzschicht bildet.
- Trotz eines dichten Betons mit niedrigem Wasserzementwert ist ein drastischer Anstieg des Abtrags zu erwarten, wenn in frei fließendem Wasser die Schutzschicht häufig entfernt wird. Hier zeigen die Versuche, daß bei 110 mg/l kalkangreifender Kohlensäure leicht ein Abtrag von 2 mm/a erreicht wird. In der Praxis könnten betroffen sein z. B. Gerinne mit Feststofftransport oder Behälterwände, die mechanisch oder mit einem direkten Wasserstrahl regelmäßig gereinigt werden. Hier sollte der Ingenieur bereits bei z. B. 30 bis 60 mg/l kalkangreifender Kohlensäure genauere Überlegungen anstellen. In schwierigen Fällen bieten die beschriebenen Versuche, die in rd. 3 Monaten leicht durchzuführen sind, eine Entscheidungshilfe.
- Demgegenüber zeigen die Berechnungen und die praktischen Beobachtungen, daß „Saurer Regen“ keine Gefahr für Betonbauwerke darstellt.
- Dem Ingenieur gestattet die vorliegende Arbeit, den Angriffsgrad lösender Angriffe in Form einer Abtragsrate in mm/a abzuschätzen. Es erscheint weiterhin möglich, die abtragsmindernden und abtragssteigernden Einflüsse zukünftig in DIN 4030 und DIN 1045 zum Vorteil der Bauweise genauer zu berücksichtigen.

SCHRIFTTUM

- [1] Bonzel, J.: Bearbeitungsgrundsätze und technologische Maßnahmen für Beton in angreifenden Wässern. Betonsteinzeitung 29 (1963) H. 11, S. 633/636.
- [2] Bonzel, J., und F. W. Locher: Über das Angriffsvermögen von Wässern, Böden und Gasen auf Beton. beton 18 (1968) H. 10, S. 401/404 und H. 11, S. 443/445; ebenso Belontechnische Berichte 1968, S. 127/144, Beton-Verlag, Düsseldorf 1969.
- [3] DIN 4030: Beurteilung betonangreifender Wässer, Böden und Gase. Ausgabe November 1969, Beuth-Vertrieb GmbH, Berlin und Köln.
- [4] DIN 1045: Beton- und Stahlbetonbau — Bemessung und Ausführung. Ausgabe Dezember 1978, Beuth-Vertrieb GmbH, Berlin und Köln.
- [5] Bonzel, J., H. Bub und P. Funk: Erläuterungen zu den Stahlbetonbestimmungen. Bd. I DIN 1045, 7. Aufl. Verlag Wilhelm Ernst & Sohn, Berlin — München — Düsseldorf, 1972.
- [6] Koelliker, E.: Über die Wirkung von Wasser und wäßriger Kohlensäure auf Beton. Intern. Kolloquium „Werkstoffwissenschaften und Bausanierung“, Berichtsband TA Esslingen, 1983, S. 195/200, E. Moeller GmbH, Filderstadt 1983.
- [7] Nägele, E., B. Hillemeier und H. K. Hilsdorf: Der Angriff von Ammoniumsalszlösungen auf Beton. Betonwerk + Fertigteil-Technik 50 (1984) H. 11, S. 742/751.
- [8] Koelliker, E.: Zur hydrolytischen Zersetzung von Zementstein und zum Verhalten von Kalkzuschlag bei der Korrosion von Beton durch Wasser. Betonwerk + Fertigteil-Technik 52 (1986) H. 4, S. 234/239.

- [9] Walz, K., und G. Wischers: Über den Widerstand von Beton gegen die mechanische Einwirkung von Wasser hoher Geschwindigkeit. *beton* 19 (1969) H. 9, S. 403/406 und H. 10, S. 457/460; ebenso *Betontechnische Berichte* 1969, S. 115/133, Beton-Verlag, Düsseldorf 1970.
- [10] Gille, F.: Über den Einfluß des Kalkgehalts des Zements und des Zuschlags auf das Verhalten des Betons in sauren Wässern. *beton* 12 (1962) H. 10, S. 467/470; ebenso *Betontechnische Berichte* 1962, S. 147/158, Beton-Verlag, Düsseldorf 1963.
- [11] Grün, R., und K. Obenauer: Einwirkung von Kohlensäure auf Zementmörtel und Beton. *Zement* 33 (1944) H. 1, S. 10/12.
- [12] Mall, G.: Einwirkung von kohlenstoffhaltigem Wasser auf Zement. *Zement-Kalk-Gips* 4 (1951) H. 11, S. 291/293.
- [13] Aardt, J. H. P., van: Säureangriff auf Beton bei kalkhaltigen Zuschlagstoffen. *Zement-Kalk-Gips* 14 (1961) H. 10, S. 440/447.
- [14] Hansen, W. C., R. P. Vellines und W. W. Brandvold: Corrosion of concrete by sulfuric acid. *ASTM-Bulletin* (Juli 1958) Nr. 231, S. 85/89.
- [15] Meier-Grolmann, F. W.: Über die Ursachen und den Verlauf der Aggression bei Einwirkung angreifender Wässer auf Zementmörtel und Beton. *Werkstoff und Korrosion* 10 (1959) H. 12, S. 759/760 und 11 (1960) H. 1, S. 1/17, H. 2, S. 93/101.
- [16] Locher, F. W., und S. Sprung: Die Beständigkeit von Beton gegenüber kalklösender Kohlensäure. *beton* 25 (1975) H. 7, S. 241/245; ebenso *Betontechnische Berichte* 1975, S. 91/104, Beton-Verlag Düsseldorf 1976.
- [17] Friede, H., P. Schubert und H. P. Lühr: Angriff kalklösender Kohlensäure auf Beton. *beton* 29 (1979) H. 7, S. 250/253.
- [18] Efes, Y., und H. P. Lühr: Beurteilung des Kohlensäure-Angriffs auf Mörtel aus Zementen mit verschiedenem Klinker-Hüttensand-Verhältnis. *TIZ-Fachberichte* 104 (1980) H. 3, S. 153/167.
- [19] Friede, H.: Zur Beurteilung des Angriffs kalklösender Kohlensäure auf Beton. Dissertation RWTH Aachen 1983.
- [20] Locher, F. W., W. Rechenberg und S. Sprung: Beton nach 20jähriger Einwirkung von kalklösender Kohlensäure. *beton* 34 (1984) H. 5, S. 193/198; ebenso *Betontechnische Berichte* 1984/85, S. 41/56, Beton-Verlag Düsseldorf 1986.
- [21] Efes, Y., und K. H. Wesche: Beurteilung des lösenden Angriffs auf Mörtel und Beton. *beton* 31 (1981) H. 7, S. 260/262.
- [22] Friede, H., und P. Schubert: Zur Bestimmung der Dicke der korrodierten Schicht von Beton bei Angriff kalklösender Kohlensäure. *TIZ-Fachberichte* 107 (1983) H. 1, S. 38/43.
- [23] Polak, A. F.: Mathematical model of concrete corrosion in acidic media. *Beton; Zhelezobeton*, Nr. 8, 1978, S. 5/6.
- [24] Tremper, B.: The Effect of Acid Waters on Concrete. *Journal of the American Concrete Institute, Proceedings* Vol. 28 (1932), S. 1/32.
- [25] Rombèn, L.: Aspects of Testing Methods for Acid Attack on Concrete. *CBI forskning research* 1: 78 und 9: 79, Cement- och betong institutet, Stockholm.
- [26] Heinrich, B., R. Künzler und W. Schwenk: Untersuchungen über das Korrosionsverhalten von Zementmörteln für Rohrauskleidungen in sauren kalklösenden Wässern. *3 R international*, 22 (1983) H. 5, S. 216/222.
- [27] Prantl, L.: *Strömungslehre*, 3. Aufl., Verlag Friedr. Vieweg & Sohn, Braunschweig 1949.
- [28] Ulich, H., und W. Jost: *Kurzes Lehrbuch der physikalischen Chemie*, 10. und 11. Aufl., Steinkopff-Verlag, Darmstadt 1957.

- [29] Klopfer, H.: Wassertransport durch Diffusion in Feststoffen. Bauverlag, Wiesbaden und Berlin, 1974.
- [30] Becker, H.: Der Einfluß des Rührens und der Diffusion bei der Auflösung von Kalkhydraten. Zement-Kalk-Gips 39 (1986) H. 5, S. 273/276.
- [31] D'Ans, J., und E. Lax: Taschenbuch für Chemiker und Physiker. Bd. 1: Makroskopische physikalisch-chemische Eigenschaften. Springer-Verlag, Berlin — Heidelberg — New York 1967.
- [32] Tillmanns, J., und O. Heublein: Über die kohlen-sauren Kalk angreifende Kohlensäure der natürlichen Wässer. Gesundheitsingenieur 35 (1912) H. 34, S. 669/677.
- [33] Freier, R. K.: Wasseranalyse. Walter de Gruyter & Co., Berlin 1964.
- [34] Koelliker, E.: Beton unter Wasser: Selbstschutz oder Auflösung des Gefüges? Cementbulletin der RFB Wildegg No. 17 (1987).
- [35] Merkblatt für Schutzüberzüge auf Beton bei sehr starken Angriffen nach DIN 4030 (Fassung April 1973), beton 23 (1973) H. 9, S. 399/403; ebenso Betontechnische Berichte 1973, Beton-Verlag, Düsseldorf 1974, S. 125/138.
- [36] Kayser, K., U. Jessel, A. Köhler und G. Rönicke: pH-Werte des Niederschlags 1967—1972, Mitteilung IX der Kommission zur Erforschung der Wirkung luftverunreinigender Stoffe. Deutsche Forschungsgemeinschaft Bonn-Bad Godesberg 1974.
- [37] Deutscher Ausschuß für Stahlbeton (DAFSt): Richtlinie zur Verbesserung der Dauerhaftigkeit von Außenbauteilen aus Stahlbeton. Beuth-Verlag GmbH, Berlin und Köln 1983.
- [38] Grube, H.: Oberflächenschutz von Stahlbeton. beton 31 (1981) H. 10, S. 379/384.